

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-313170  
(P2003-313170A)

(43) 公開日 平成15年11月6日 (2003.11.6)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 7 D 233/06  
233/58

識別記号

F I

C 0 7 D 233/06  
233/58

テーマコード\* (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2002-120564 (P2002-120564)

(22) 出願日 平成14年4月23日 (2002.4.23)

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社  
山口県周南市開成町4560番地

(72) 発明者 高橋 史治

山口県新南陽市政所4丁目5番5-202号

(72) 発明者 吉村 浩幸

山口県新南陽市政所3丁目9-10

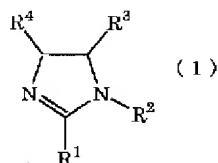
(54) 【発明の名称】 環状アミジニウム有機酸塩の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 簡略されたプロセスで高純度の環状アミジニウム有機酸塩を製造しうる方法を提供する。

【解決手段】 下記一般式 (1)

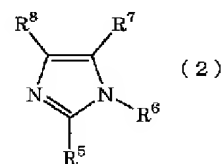
【化1】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は各々独立して水素原子、脂肪族、芳香族、又は芳香脂肪族の基を表し、R<sup>2</sup>は脂肪族、芳香族、又は芳香脂肪族の基を表す。)

又は下記一般式 (2)

【化2】

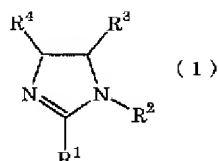


(式中、R<sup>5</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>は各々独立して水素原子、脂肪族、芳香族、又は芳香脂肪族の基を、R<sup>6</sup>は独立して脂肪族、芳香族、又は芳香脂肪族の基を表す。) で表される環状アミジンに、有機酸エステルを反応させて、環状アミジニウム有機酸塩を得る。

【特許請求の範囲】

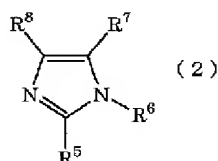
【請求項1】 下記一般式(1)

【化1】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は各々独立して水素原子、又は脂肪族、芳香族、若しくは芳香脂肪族の基を表し、R<sup>2</sup>は脂肪族、芳香族、又は芳香脂肪族の基を表す。) 又は下記一般式(2)

【化2】



(式中、R<sup>5</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>は各々独立して水素原子、又は脂肪族、芳香族、若しくは芳香脂肪族の基を、R<sup>6</sup>は独立して脂肪族、芳香族、又は芳香脂肪族の基を表す。) で表される環状アミジンに、有機酸エステルを反応させることを特徴とする環状アミジニウム有機酸塩の製造方法。

【請求項2】 一般式(1)において、置換基R<sup>1</sup>、置換基R<sup>3</sup>、及び置換基R<sup>4</sup>が、各々独立して水素原子、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基、炭素数1～4のアルキル基若しくはアルコキシ基で置換されたフェニル基を表し、置換基R<sup>2</sup>が、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基、又は炭素数1～4のアルキル基若しくはアルコキシ基で置換されたフェニル基を表すことを特徴とする請求項1に記載の環状アミジニウム有機酸塩の製造方法。

【請求項3】 一般式(2)において、置換基R<sup>5</sup>、置換基R<sup>7</sup>、及び置換基R<sup>8</sup>が、各々独立して水素原子、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基、又は炭素数1～4のアルキル基若しくはアルコキシ基で置換された芳香族の基を表し、置換基R<sup>6</sup>が炭素数1～4のアルキル基、フェニル基、又は炭素数1～4のアルキル基若しくはアルコキシ基で置換されたフェニル基を表すことを特徴とする請求項1に記載の環状アミジニウム有機酸塩の製造方法。

【請求項4】 有機酸エステルが、メチル基、エチル基、n-プロピル基、及びn-ブチル基からなる群より選ばれるアルキル基を含有することを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の環状アミジニウム有機酸塩の製造方法。

【請求項5】 有機酸エステルが、フタル酸ジメチル、

安息香酸メチル、サリチル酸メチル、メタンスルホン酸メチル、p-トルエンスルホン酸メチル、フタル酸ジエチル、安息香酸エチル、サリチル酸エチル、又はp-トルエンスルホン酸エチルであることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は環状アミジニウム有機酸塩の製造方法に関する。環状アミジニウム有機酸塩は特定のアニオン種を選定することにより電解液として利用することができる。

【0002】

【従来の技術】従来、環状アミジニウム塩の製造方法としてはアミジン中の窒素原子にハロゲン化アルキルを反応させる方法が古くから知られている。また、実質ハロゲンを含む有機酸塩へのアニオン交換は困難である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、環状アミジニウム有機酸塩を得るためには、一度、環状アミジンを実質ハロゲン化アルキルした後、所望の有機酸にアニオン交換する必要がある。そのため、アニオン交換工程を必要とすることで、プロセスが複雑になっていた。また、ハロゲンから有機酸塩へのアニオン交換は困難である。

【0004】本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、簡略されたプロセスで高純度の環状アミジニウム有機酸塩を製造する方法を提供することである。

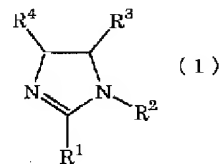
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは容易にかつ高収率で環状アミジニウム有機酸塩を得る製造方法について鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち本発明は、下記一般式(1)

【0007】

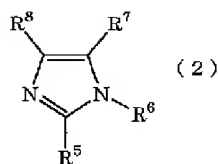
【化3】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は各々独立して水素原子、又は脂肪族、芳香族、若しくは芳香脂肪族の基を、R<sup>2</sup>は脂肪族、芳香族、又は芳香脂肪族の基を表す。) 又は下記一般式(2)

【0008】

【化4】



(式中、 $R^5$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ は各々独立して水素原子、又は脂肪族、芳香族、若しくは芳香脂肪族の基を、 $R^6$ は独立して脂肪族、芳香族、又は芳香脂肪族の基を表す。)で表される環状アミジンに、有機酸エステルを反応させることを特徴とする環状アジニウム有機酸塩の製造方法である。

【0009】以下、本発明を詳細に説明する。

【0010】本発明の方法において使用される環状アミジンは上記一般式(1)又は上記一般式(2)で示される化合物である。

【0011】上記一般式(1)で示される環状アミジンにおいて、置換基 $R^1$ 、置換基 $R^3$ 、及び置換基 $R^4$ としては、各々独立して水素原子、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基、又は炭素数1～4のアルキル基若しくはアルコキシ基で置換されたフェニル基が好ましく、置換基 $R^2$ としては、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基、又は炭素数1～4のアルキル基若しくはアルコキシ基で置換されたフェニル基が好ましい。また、上記一般式(2)で示される環状アミジンにおいて、置換基 $R^5$ 、置換基 $R^7$ 、及び置換基 $R^8$ としては、各々独立して水素原子、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基、又は炭素数1～4のアルキル基若しくはアルコキシ基で置換された芳香族の基が好ましく、置換基 $R^6$ としては炭素数1～4のアルキル基、フェニル基、又は炭素数1～4のアルキル基若しくはアルコキシ基で置換されたフェニル基が好ましい。

【0012】上記一般式(1)で示される環状アミジンとしては、特に限定するものではないが、具体的には、1-メチルイミダゾリン、1,2-ジメチルイミダゾリン、1,4-ジメチルイミダゾリン、1,5-ジメチルイミダゾリン、1,2,4-トリメチルイミダゾリン、1,2,6-トリメチルイミダゾリン、1,2,4,6-テトラメチルイミダゾリン、及びこれらイミダゾリン化合物中のメチル基を、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、フェニル基等に置換したものが挙げられ、これらのうち、好ましくは、1-メチルイミダゾリン、1,2-ジメチルイミダゾリン、1-エチルイミダゾリン、1-エチル-2-メチルイミダゾリンである。

【0013】また、上記一般式(2)で示される環状アミジンとしたは、特に限定するものではないが、具体的には、1-メチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、1,4-ジメチルイミダゾール、1,5-ジメチルイミダゾール、1,2,4-トリメチルイミダゾ

ール、1,2,6-トリメチルイミダゾール、1,2,4,6-テトラメチルイミダゾール、及びこれらイミダゾール化合物中のメチル基を、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、フェニル基等に置換したものが挙げられ、これらのうち、好ましくは、1-メチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、1-エチルイミダゾール、1-エチル-2-メチルイミダゾールである。

【0014】上記一般式(1)で示される環状アミジンは、公知の方法により合成することができる。例えば、1-エチル-2-メチルイミダゾリンは金属塩又は酸触媒の存在下、アセトニトリルと*N*-エチルエチレンジアミンと反応させることにより容易に得ることができる。

【0015】本発明の方法において、環状アミジンと反応させる有機酸エステルは、好ましくはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、又は*n*-ブチル基を含有するものである。このような有機酸エステルは、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、コハク酸、フマル酸、アクリル酸、メタアクリル酸、フタル酸、安息香酸、サリチル酸、メタンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸等の有機酸と、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*n*-ブタノール等のアルコールとの反応により容易に得ることができる。

【0016】本発明の方法において使用される有機酸エステルとしては、具体的には、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、シュウ酸ジメチル、マロン酸ジメチル、マレイン酸ジメチル、コハク酸ジメチル、フマル酸ジメチル、アクリル酸メチル、メタアクリル酸メチル、フタル酸ジメチル、安息香酸メチル、サリチル酸メチル、メタンスルホン酸メチル、*p*-トルエンスルホン酸メチル等が例示され、さらに該メチル基をエチル基、*n*-プロピル基、又は*n*-ブチル基に置換えた有機酸エステルも挙げられる。これらのうち、反応性の観点から、フタル酸ジメチル、安息香酸メチル、サリチル酸メチル、メタンスルホン酸メチル、*p*-トルエンスルホン酸メチル、フタル酸ジエチル、安息香酸エチル、サリチル酸エチル、*p*-トルエンスルホン酸エチルが好ましい。これらの有機酸エステルは一般的に市販されており、容易に入手することができる。

【0017】本発明の方法における有機酸エステルの使用量は環状アミジンに対して1～2倍モル、好ましくは1～1.3倍モルの範囲である。

【0018】本発明の方法において、反応温度は特に限定されるものではないが、一般的には100℃～140℃であり、100℃以下では反応が遅すぎて実用的でなく、140℃を越えると生成した環状アジニウム有機酸塩が分解する恐れがある。

【0019】本発明の方法において、溶媒は使用しなくてもよいが、原料である環状アミジンが固体の場合、溶解させる必要から、溶媒を使用したほうが好ましい。溶

媒としては反応条件に不活性かつ原料である環状アミジン及び有機酸エステルを溶解させるものであれば特に制限なく使用することができる。ただし、環状アミジンがイミダゾリン化合物である場合、加水分解の恐れがあるため、水の混入は避けなければならない。溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*i*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*i*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン等のアルコール類、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル、アクリロニトリル等のニトリル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、3-メチルスルホラン等のスルホキシド類、ホルムアミド、*N*-メチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*, *N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルピロリドン等のアミド類、その他、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のラクトン類や1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の複素環式溶媒等を挙げることができる。溶媒の使用量は特に制限がないが、環状アミジンに対する重量比で10倍以下にすることが好ましい。10を越えても溶媒を増やした効果は小さい。

【0020】本発明の方法において、反応は常圧下で行っても、加圧下で行ってもよいが、低沸点の溶媒又は低沸点の有機酸エステルを用いる場合は加圧下で行ったほうが好ましい。

#### 【0021】

【実施例】以下、本発明の方法を実施例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例における純度分析は高速液体クロマトグラフィー（東ソー社製）により分析した。

#### 【0022】実施例1

200mlステンレス製オートクレーブに1-エチル-2-メチルイミダゾリン44.8g、メタノール40.0g及びフタル酸ジメチル77.7gを入れ、窒素置換した後、135℃に加熱し、8時間反応した。反応終了後、これを冷却し、高速液体クロマトグラフィーで分析したところ1-エチル-2-メチルイミダゾリウムフタル酸メチル塩の選択率は98%であった。

#### 【0023】実施例2

200mlステンレス製オートクレーブに1, 2-ジメチルイミダゾール38.5g、メタノール40.0g及

びサリチル酸メチル63.9gを入れ、窒素置換した後、135℃に加熱し、8時間反応した。反応終了後、これを冷却し、高速液体クロマトグラフィーで分析したところ1, 2-ジメチルイミダゾール転化率は91%であり、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウムサリチル酸塩の選択率は99%であった。

#### 【0024】実施例2

200mlステンレス製オートクレーブに1, 2-ジメチルイミダゾール38.5g、メタノール40.0g及びサリチル酸エチル69.8gを入れ、窒素置換した後、135℃に加熱し、8時間反応した。反応終了後、これを冷却し、高速液体クロマトグラフィーで分析したところ1, 2-ジメチルイミダゾール転化率は78%であり、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムサリチル酸塩の選択率は99%であった。

#### 【0025】比較例1

200mlステンレス製オートクレーブに1, 2-ジメチルイミダゾール38.5g、アセトニトリル40.0g及び塩化エチル27.1gを入れ、窒素置換した後、135℃に加熱し、7時間反応した。反応終了後、これを冷却し、高速液体クロマトグラフィーで分析したところ1, 2-ジメチルイミダゾール転化率は90%であり、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムの選択率は97%であった。生成物を分離精製した結果、57.0gの1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムクロライドを得た。これを有機酸塩とするには別途アニオン交換の工程が必要であり、クロライドを有機酸とアニオン交換するのは困難であった。

#### 【0026】比較例2

200mlステンレス製オートクレーブに1, 2-ジメチルイミダゾール38.5g、メタノール40.0g及び炭酸ジメチル72.0gを入れ、窒素置換した後、135℃に加熱し、7時間反応した。反応終了後、これを冷却し、高速液体クロマトグラフィーで分析したところ1, 2-ジメチルイミダゾール転化率は91%であり、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウムの選択率は98%であった。生成物を分離精製した結果、63.3gの1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウムメチル炭酸塩を得た。これを有機酸塩とするには別途アニオン交換の工程が必要であった。

#### 【0027】

【発明の効果】本発明の方法によれば、特定のアニオン種を選定することにより電解液として利用することができる環状アミノ化合物有機酸塩を、容易にかつ高収率で製造することができ、本発明の方法は工業的に極めて有用である。